PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE

INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C06D 5/06, C06B 23/04, 25/34

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 95/09825

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

13. April 1995 (13.04.95)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE94/01184

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Oktober 1994 (06.10.94)

(30) Prioritätsdaten:

P 43 34 099.7

6. Oktober 1993 (06.10.93)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): NIGU CHEMIE GMBH [DE/DE]; Beuthener Strasse 2, D-84478 Waldkraiburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GAST, Eduard [DE/DE]; Marktplatz 27, D-84559 Kraiburg am Inn (DE). SEMMLER, Peter [DE/DE]; Lärchenstrasse 16, D-84544 Aschau am Inn (DE). SCHMID, Bernhard [DE/DE]; Lauterbach 15, D-84431 Heldenstein (DE).

(74) Anwälte: VOSSIUS, Volker usw.; Holbeinstrasse 5, D-81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LV, MD. MG. MN. NO. NZ, PL, RO, RU, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: GAS DEVELOPING AGENT

(54) Bezeichnung: GASGENERATORTREIBSTOFF

#### (57) Abstract

A gas developing agent, in particular for airbags, contains (A) at least one carbonate, hydrogen carbonate or nitrate of guanidine, aminoguanidine, diaminoguanidine or triaminoguanidine; (B) at least one alkaline or alkaline earth nitrate or ammonium nitrate as oxidising agent; and (C) at least one carrier selected among silicon dioxide, alkaline, alkaline earth or aluminosilicates, and/or at least one oxygensupplying carrier selected among ferric oxide, cobalt oxides, manganese dioxide and cupric oxide, to moderate combustion and improve ash formation. This gas developing agent has improved combustion and ash formation.

#### (57) Zusammenfassung

Erfindungsgemäß wird ein Gasgeneratortreibstoff insbesondere für Airbags bereitgestellt, umfassend (A) mindestens ein Carbonat, Hydrogencarbonat oder Nitrat von Guanidin, Aminoguanidin, Diaminoguanidin oder Triaminoguanidin, (B) mindestens ein Alkali- oder Erdalkalinitrat oder Ammoniumnitrat als Oxidationsmittel, und (C) mindestens eine Trägersubstanz, ausgewählt aus Siliciumdioxid, Alkali-, Erdalkali- oder Alumosilikaten und/oder mindestens eine sauerstoffliefernde Trägersubstanz, ausgewählt aus Eisen(III)oxid, Kobaltoxiden, Mangandioxid und Kupfer(II)oxid, zur Moderation des Abbrandes und zur Verbesserung der Schlackenbildung. Der Gasgeneratortreibstoff weist ein verbessertes Abbrandverhalten und eine verbesserte Schlackenbildung auf.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AT | Österreich                     | GA | Gabon                             | MIR | Mauretanien                    |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|-----|--------------------------------|
| ΑÜ | Australien                     | GB | Vereinigtes Königreich            | MW  | Malawi                         |
| BB | Barbados                       | GE | Georgien                          | NE  | Niger                          |
| BE | Belgien                        | GN | Guinea                            | NL  | Niederlande                    |
| BF | Burkina Faso                   | GR | Griechenland                      | NO  | Norwegen                       |
| BG | Bulgarien                      | BU | Ungarn                            | NZ  | Neusecland                     |
| BJ | Benin                          | DE | Irland                            | PL  | Polen                          |
| BR | Brasilien                      | Π  | Italien                           | PT  | Portugal                       |
| BY | Belarus                        | JP | Japan                             | RO  | Rumänien                       |
| CA | Kanada                         | KE | Kenya                             | RU  | Russische Föderation           |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan                       | SD  | Sudan                          |
| CG | Kongo                          | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE  | Schweden                       |
| CH | Schweiz                        | KR | Republik Korea                    | SI  | Slowenien                      |
| CI | Côte d'Ivoire                  | KZ | Kasachstan                        | SK  | Slowakei                       |
| CM | Kamerun                        | LI | Liechtenstein                     | SN  | Senegal                        |
| CN | China                          | LK | Sri Lanka                         | TD  | Tschad                         |
| CS | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | TG  | Togo                           |
| CZ | Tschechische Republik          | LV | Lettland                          | TJ  | Tadschikistan                  |
| DE | Deutschland                    | MC | Monaco                            | TT  | Trinidad und Tobago            |
| DK | Dänemark                       | MD | Republik Moldau                   | UA  | Ukraine                        |
| ES | Spanien                        | MG | Madagaskar                        | US  | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland                       | ML | Mali                              | UZ  | Usbekistan                     |
| FR | Frankreich                     | MN | Mongolei                          | VN  | Vietnam                        |

1

5

10

15

20

### Gasgeneratortreibstoff

Die Erfindung betrifft feste Gasgeneratortreibstoffe auf Basis von Guanidinverbindungen auf geeigneten Trägern.

Aus der JP H5-254977 sind Gasgeneratortreibstoffe für Airbags auf der Basis von Triaminoguanidinnitrat (TAGN) bekannt, die zusätzlich Oxidationsmittel wie Alkali- und Eralkalinitrate, -nitrite, -chlorate oder -perchlorate enthalten können. Als weitere Komponente kann als Bindemittel Molybdänsulfid enthalten sein. Der Vorteil der Verwendung von TAGN anstelle des bekannten Natriumazids liegt in der Ungiftigkeit und ebenfalls guten Stabilität von TAGN, das zudem in Verbindung mit Schwermetallen keine reib- und schlagempfindlichen Salze bildet. Die Abbrandrate der Gasgeneratortreibstoffe soll über eine Variation des Verpressdrucks während der Herstellung von Pellets oder Tabletten aus dem Komponentengemisch möglich sein.

25

Nachteile derartiger Gasgeneratortreibstoffe sind eine immer noch unzureichende Steuerbarkeit des Abbrandes, die Entwicklung toxischer Gase wie CO und eine mangelhafte Schlackenbildung beim Abbrand, die zu einer erhöhten Entwicklung von Stäuben führt, die teilweise lungengängig sind.

30

Der vorliegenden Erfindung liegt gegenüber der JP H5-254977 die Aufgabe zugrunde, verbesserte Gasgeneratortreibstoffe bereitzustellen, deren Abbrandverhalten sich gezielt einstellen läßt und die beim Abbrand eine gut zurückhaltbare Schlacke bilden und die Entstehung toxischer Gase auf ein

Minimum beschränken. Die Gasgeneratortreibstoffe sollen thermisch stabil, gut anzündbar, schnell - auch bei niedriger Temperatur - brennend und gut lagerfähig sein und eine hohe Gasausbeute gewährleisten. Zudem sollen diese Gasgeneratortreibstoffe eine Verkleinerung der Generatorgehäuse und somit deren Gewichtsverminderung im Vergleich zu bekannten mit Natriumazid betriebenen Generatoren ermöglichen.

Erfindungsgemäß werden diese Aufgaben durch einen Gasgeneratortreibstoff gelöst, umfassend

10 (A) mindestens ein Carbonat, Hydrogencarbonat oder Nitrat von Guanidin, Aminoguanidin, Diaminoguanidin oder Triaminoguanidin,

5

15

20

25

- (B) mindestens ein Alkali- oder Erdalkalinitrat oder Ammoniumnitrat als Oxidationsmittel, und
- (C) mindestens eine Trägersubstanz, ausgewählt aus Siliciumdioxid, Alkali-, Erdalkali- oder Alumosilikaten und/oder mindestens eine sauerstoffliefernde Trägersubstanz, ausgewählt aus Eisen(III)oxid, Kobaltoxiden, Mangandioxid und Kupfer(II)oxid, zur Moderation des Abbrandes und zur Verbesserung der Schlackenbildung.
- Als Komponnte (A) können Carbonate, Hydrogencarbonate oder Nitrate von Guanidin, Aminoguanidin, Diaminoguanidin oder Triaminoguanidin (TAGN) oder deren Gemische verwendet werden. Bevorzugt wird TAGN verwendet. TAGN ist praktisch ungiftig (LD<sub>50</sub> > 3500 mg/kg Ratte), nicht hygroskopisch, wenig wasserlöslich, thermisch stabil, bei niedriger Temperatur verbrennend und von geringer Schlag- und Reibempfindlichkeit. Die Gasausbeute bei der Verbrennung von TAGN ist sehr hoch, wobei ein großer Anteil an Stickstoffgas entsteht. Wahlweise kann das TAGN zu 1 bis 50 Gew.-% durch Nitroguanidin ersetzt werden. Damit können die Kosten der Komponente (A) vermindert werden und ein günstiges Abbrandverhalten erzielt werden, da Nitroguanidin eine geringere Abbrandrate aufweist als TAGN.

3

Als Oxidationsmittel, Komponente (B), können Alkali- oder Erdalkalinitrate, Ammoniumnitrat und deren Gemische verwendet werden. Vorzugsweise wird Kaliumnitrat verwendet. Kaliumnitrat ist nicht hygroskopisch, nicht toxisch, ermöglicht beim Abbrand eine hohe Gasausbeute und niedrige Abbrandtemperatur.

5

10

15

20

25

30

Komponente (A) liegt im Gemisch von (A) und (B) in einer Menge von etwa 20 bis 55, vorzugsweise etwa 50 bis 55 Gew.-%, Komponente (B) in einer Menge von etwa 80 bis 45, vorzugsweise etwa 50 bis 45 Gew.-% vor. Bevorzugt liegt Komponente (A) in einer Menge von etwa 50 bis 55 Gew.-% und Komponente (B) in einer Menge von etwa 50 bis 45 Gew.-% vor.

Als Trägersubstanz, Komponente (C), können Siliciumdioxid, Alkali-, Erdalkalioder Alumosilikate oder deren Gemische verwendet werden. Beispiele hierfür
sind Aerosil 200 und Aerosil 300, hochdisperse Kieselsäure und Kieselgur
(Diatomeenerde). Bevorzugte Trägersubstanz ist Kieselsäure mit einem pH-Wert
von etwa 7.

Als Komponente (C) können auch sauerstoffliefernde Trägersubstanzen wie Eisen(III)oxid, Kobaltoxide, Mangandioxid und Kupfer(II)oxid oder deren Gemische verwendet werden. Die bevorzugte sauerstoffliefernde Trägersubstanz ist Eisen(III)oxid.

Komponente (C) liegt bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) und (B) in einer Menge von etwa 5 bis 45, vorzugsweise etwa 8 bis 20 Gew.-% vor. Wird Eisen(III) oxid als sauerstoffliefernde Trägersubstanz (C) verwendet, so liegt sie bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) und (B) in einer Menge von etwa 20 bis 40, vorzugsweise etwa 25 bis 35 Gew.-% vor.

Komponente (C) dient zur Moderation des Abbrandes, d.h. zur Einstellung der Abbrandgeschwindigkeit. Gleichzeitig wird die Schlacken- oder Schmelzenbildung verbessert. Die Schlackenbildung ist beispielsweise beim Airbag unbedingt nötig.

4

Ein Airbag besteht im wesentlichen aus einem Gasgeneratorgehäuse, das mit dem Gasgeneratortreibstoff, in der Regel in Tablettenform, gefüllt ist, und einem Initialzünder (squib) zur Zündung des Gasgeneratortreibstoff, sowie einem Gassack. Geeignete Zünder sind beispielsweise in der Us-Ps 49 31 111 beschrieben. Der zunächst kleingefaltete Gassack wird nach der Initialzündung von den beim Abbrand des Gasgeneratortreibstoffs entstehenden Gasen gefüllt und erreicht in einem Zeitraum von etwa 10-50 ms sein volles Volumen. Der Austritt von heißen Funken, Schmelzen oder Festkörpern aus dem Gasgenerator in den Gassack muß weitgehend verhindert werden, da er zu einer Zerstörung des Gassacks oder zur Verletzung von Fahrzeuginsassen führen könnte. Dies wird durch die Schlackenbildung erreicht.

5

10

15

20

25

30

Gleichzeitig wird durch Bildung von Schlacken das Entstehen von lungengängigen staubförmigen Anteilen vermindert, die aus dem Gasgenerator eines Airbags austreten könnten. Lungengängige staubförmige Teilchen haben einen Durchmesser von etwa 6  $\mu$ m oder weniger. Die sauerstoffliefernden Trägersubstanzen unterdrücken zusätzlich die Bildung toxischer Gase wie Kohlenmonoid beim Abbrand.

Wahlweise kann der Gasgeneratortreibstoff ferner als Komponente (D) ein in Wasser bei Raumtemperatur lösliches Bindemittel enthalten. Bevorzugte Bindemittel sind Celluloseverbindungen oder Polymerisate aus einem oder mehreren polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren. Beispiel für Celluloseverbindungen sind Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcelluloseether, insbesondere Methylhydroxyethylcellulose. Eine gut verwendbare Methylhydroxyethylcellulose ist CULMINAL<sup>(R)</sup> MHEC 30000 PR der Firm Aqualon. Geeignete Polymerisate mit Binderwirkung sind Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Polycarbonate.

Komponente (D) liegt bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) und (B) in einer Menge von etwa 0,1 bis 5, vorzugsweise etwa 1,5 bis 2,5 Gew.-%

5

vor.

Das Bindemittel (D) dient als Desensibilisierungsmittel und als Verarbeitungshilfe bei der Herstellung von Granulat oder Tabletten aus dem Gasgeneratortreibstoff. Es dient ferner zur Verminderung der Hydrophilie und zur Stabilisierung der Gasgeneratortreibstoffe.

Die in den Gasgeneratoren verwendeten Tabletten oder Pellets aus dem Gasgeneratortreibstoff können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, etwa durch Strangpressen, Extrudieren, in Rundläuferpressen oder Tablettiermaschinen. Die Größe der Pellets oder Tabletten hängt von der gewünschten Brennzeit im jeweiligen Anwendungsfall ab.

### Ausführungsbeispiele

15

20

10

5

Die berechneten Mengen Triaminoguanidinnitrat (TAGN) - ggf. auch Nitroguanidin - sowie Kaliumnitrat und ggf. Celluloseether werden in möglichst wenig Wasser bei  $90^{\circ}$ C gelöst und Eisenoxid und/oder Siliciumdioxid einer mittleren Korngröße von ca. 1  $\mu$ m in die Lösung eingerührt. Nach Vortrocknen bei  $60^{\circ}$ C und 16 hPa unter mechanischem Bewegen wird die Mischung in noch feuchtem Zustand zerkleinert und anschließend nach Trocknen bei  $60^{\circ}$ C mit einer Tablettiermaschine zu Tabletten von 6 mm Durchmesser und 2 mm Höhe verpresst.

25

In Tabelle I sind die untersuchten Gemische aufgeführt. Mischung 1 enthält kein Siliciumdioxid und Mischung 5 kein Eisen(III)oxid. Mischung 6 enthält als Vergleichsmischung weder Siliciumdioxid noch Eisen(III)oxid.

6

Tab I: Zusammensetzung der Gemische in Gewichtsprozent

|    |                                | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
|----|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 5  | TAGN                           | 39,1 | 39,1 | 39,1 | 29,1 | 47,3 | 53,0 |
|    | Nitroguanidin                  | -    | -    | -    | 10,0 | -    | -    |
|    | KNO <sub>3</sub>               | 30,9 | 30,9 | 30,9 | 30,9 | 40,7 | 47,0 |
|    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 30,0 | 20,0 | 14,0 | 14,0 | -    | -    |
| 1  | SiO <sub>2</sub>               | -    | 10,0 | 14,0 | 14,0 | 12,0 | -    |
| 10 | Celluloseether                 | -    | -    | 2,0  | 2,0  | -    | -    |

Tabelle II zeigt eine Übersicht über die rechnerisch ermittelten Reaktionsparameter. Bei Gemisch 5 und besonders bei Gemisch 6 tritt eine hohe Reaktionstemperatur auf.

Tab II: Errechnete Werte

|    |                            |         |              |              |              | -            |              |              |
|----|----------------------------|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|    | O <sub>2</sub> -Bilanz     | %       | + 2,13       | + 1,13       | - 1,84       | - 1,57       | + 0,25       | + 0,84       |
|    | Volumen                    | ccm     | 1000         | 1000         | 1000         | 1000         | 1000         | 1000         |
| 20 | Ladedichte                 | (g/ccm) | 0,1          | 0,1          | 0,1          | 0,1          | 0,1          | 0,1          |
|    | Druck                      | bar     | 427          | 444          | 470          | 457          | 654          | 810          |
|    | Temperatur                 | K       | 1973         | 2116         | 2116         | 2116         | 2468         | 2666         |
|    | Molzahlen de               | r       |              |              |              |              |              |              |
| 25 | Verbr. Gase<br>Expl. Wärme | •       | 21,1<br>3369 | 22,6<br>3092 | 23,9<br>2998 | 23,4<br>2913 | 27,5<br>3852 | 28,8<br>4566 |
|    |                            |         |              |              |              |              |              |              |

Tabelle III zeigt eine Übersicht der beim Abbrand entstehenden Reaktionsprodukte und ihrer Mengen.

7

Tab III: Reaktionsprodukte bei 298 K, Freeze-Out-Temp. 1.500 K

|    | Verbindung (Gew. %)              | 1              | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      |
|----|----------------------------------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 5  | CO <sub>2</sub>                  | 3,604          | 10,086 | 11,538 | 13,228 | 12,408 | 3,768  |
|    | H <sub>2</sub> O                 | 18,952         | 18,817 | 18,828 | 17,711 | 22,935 | 26,692 |
|    | $N_2$                            | 27,219         | 27,219 | 27,217 | 26,735 | 33,383 | 37,596 |
|    | СО                               | 0,000          | 0,134  | 1,283  | 1,223  | 0,000  | 0,000  |
|    | $H_2$                            | 0,000          | 0,017  | 0,139  | 0,109  | 0,000  | 0,000  |
| 10 | NO                               | 0,001          | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,009  | 0,018  |
|    | $O_2$                            | 0,001          | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,248  | 0,826  |
|    | HCN                              | 0,000          | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,000  |
|    | NH <sub>3</sub>                  | 0,000          | 0,000  | 0,003  | 0,002  | 0,000  | 0,000  |
|    | КОН                              | 0,086          | 0,000  | 0,003  | 0,003  | 0,053  | 0,101  |
| 15 | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | 21,014         | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,150  | 31,997 |
|    | FeO                              | -              | -      | 12,597 | 12,597 | -      | -      |
|    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 3,726          | 0,000  | 0,000  | 0,000  | -      | 0,000  |
|    | , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 25,396         | 19,331 | 0,000  | 0,000  |        | 0,000  |
|    | K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>  | -              | 23,572 | 23,572 | 23,572 | 30,813 | -      |
| 20 | SiO <sub>2</sub>                 | . <del>-</del> | 0,820  | 4,820  | 4,820  | -      | -      |

Tabelle IV zeigt Untersuchungsergebnisse zur Zersetzungsempfindlichkeit, Stabilität, der Schlackenbildung und dem Abbrandverhalten der verschiedenen Gemische. Gemische 1 bis 5 zeigten gutes bis sehr gutes Abbrandverhalten, insbesondere in bezug auf eine konstante hohe Brenngeschwindigkeit. Für das Vergleichsgemisch 6, das weder Siliciumdioxid noch Eisen(III)oxid als Komponente (C) enthält, konnten nur unzureichende Schlackenbildung und unzureichendes Abbrandverhalten festgestellt werden.

8

| Tab | IV: | Untersuchungsergebnisse |  |
|-----|-----|-------------------------|--|
|-----|-----|-------------------------|--|

|    | Gemisch                        | 1  | 2  | 3    | 4    | 5    | 6 |
|----|--------------------------------|----|----|------|------|------|---|
| 5  | Zersetzungstemp. °C            | *) | -  | 207  | 178  | 203  | - |
|    | Meßbedingungen :               | •  |    |      |      |      |   |
|    | Aufheizgeschwindigkeit 2°C/min |    |    |      |      |      |   |
|    | ab 15°C unter Zersetzungstemp. |    |    |      |      |      |   |
| 10 | Stabilität : Holland-Test      |    |    |      |      |      |   |
|    | Probengewicht: 2,5g            |    |    |      |      |      |   |
|    | Prüftemperatur: 105°C          |    |    |      |      |      |   |
|    | Prüfdauer : 72h                |    |    |      |      |      |   |
|    | Gewichtsverlust (Gew. %)       | -  | -  | 0,28 | 0,40 | 0,13 | - |
| 15 |                                |    |    |      |      |      |   |
|    | Schlackenbildung               | ++ | ++ | ++   | ++   | ++   | - |
|    | Abbrandverhalten               | +  | ++ | ++   | ++   | +    | - |
|    |                                |    |    |      |      |      |   |

Anm.: ++ Sehr gut; + Gut; - Unzureichend

20

\*) Für Gemisch 1 wurden andere Stabilitätsuntersuchungen durchgeführt:

## Stabilitätsuntersuchungen zu Gemisch 1

25 1. Differentialthermoanalyse

Gerät: HERAEUS - FUS-O-MAT

Aufheizgeschwindigkeit 10°C/min, Einwaage 10 mg

Ergebnis KNO<sub>3</sub>-Umwandlung: 129/130°C

Beginn der exotherm. Reaktion: 168°C

30

35

2. Differentialthermogravimetrie

Gerät: LINSEIS - Simultan DTA/TG

Aufheizgeschwindigkeit 5°C/min, Einwaage 20 mg

Ergebnis KNO<sub>3</sub>-Umwandlung: 127°C

Beginn der exotherm. Reaktion: 135°C

9

Verpuffung: 158°C

#### Versuchsabbrand Gemisch 1

Ein Versuchsabbrand des Gemisches 1 wurde in einem normalen Gasgeneratorgehäuse aus Aluminium für einen 60 Liter-Airbag, versehen mit einer Bohrung zur Druckmessung, in einer 60 Liter-Kanne durchgeführt.

Die Versuchstemperatur für Versuch 1 betrug -35°C, das Treibsatzgewicht 51,0g. Der Treibsatz bestand aus Tabletten mit 6 mm Durchmesser und einer Höhe von 2 mm.

Figur 1 zeigt für Versuch 1 den Druck in der Brennkammer in Einheiten von 10<sup>5</sup> Pascal in Abhängigkeit von der Zeit nach der Zündung in Millisekunden.

Der Druckaufbau erfolgt innerhalb ca. 1,5 ms und der Druckabfall auf die Hälfte des Maximaldrucks erfolgt nach ca 27 ms. Der maximale Druck beträgt 1,88\*10<sup>7</sup> Pa, er wird nach 12,3 ms erreicht.

### Analyse der erzeugten toxischen Gasanteile in ppm

20 \_ CO 300

 $NH_3 > 70$ 

NO<sub>v</sub> 60

### Versuchsabbrände Gemisch 2

25

30

Die Versuchsabbrände des Gemisches 2 wurde in einem Euro-Gasgeneratorgehäuse aus Aluminium für einen 35 Liter-Airbag, versehen mit einer Bohrung zur Druckmessung, in einer 60 Liter-Kanne durchgeführt.

Die Versuchstemperatur betrug in Versuch 2 -35°C, in Versuch 3 +20°C. Das Treibsatzgewicht betrug bei Versuch 2 41,0g, bei Versuch 3 30,0g. Der Treibsatz bestand aus Tabletten mit 6 mm Durchmesser und einer Höhe von 2 mm.

10

Figur 2 zeigt für Versuch 2 den Druck in der Brennkammer in Einheiten von 10<sup>5</sup> Pascal in Abhängigkeit von der Zeit nach der Zündung in Millisekunden.

Der Druckaufbau erfolgt innerhalb ca. 1,5 ms und der Druckabfall auf die Hälfte des Maximaldrucks erfolgt nach ca 27 ms. Der maximale Druck betrug 1,45\*10<sup>7</sup> Pa, er wurde nach 15,7 ms erreicht.

Figur 3 zeigt für Versuch 3 den Druck in der Brennkammer in Einheiten von 10<sup>5</sup> Pascal in Abhängigkeit von der Zeit nach der Zündung in Millisekunden.

10

5

Der Druckaufbau erfolgt innerhalb ca. 1,5 ms und der Druckabfall auf die Hälfte des Maximaldrucks erfolgt nach ca 27 ms. Der maximale Druck betrug 1,33\*10<sup>7</sup> Pa, er wurde nach 7,5 ms erreicht.

Der erfindungsgemäße Gasgeneratortreibstoff besteht aus nichttoxischen, leicht herstellbaren und kostengünstigen Komponenten, deren Verarbeitung unproblematisch ist. Ihre thermische Stabilität bewirkt gute Lagerfähigkeit. Trotz niederer Verbrennungstemperatur ist die Anzündbarkeit der Gemische gut. Sie brennen schnell und liefern große Gasausbeute mit sehr geringen CO- und NO-Anteilen. Die erfindungsgemäßen Gemische sind daher zur Verwendung als Gaserzeugungsmittel in den verschiedenen Airbag-Systemen, als Löschmittel oder Treibmittel besonders geeignet. Zudem sind die Gasgeneratortreibstoffe gut recyclingfähig.

- 11 -

5

### **Ansprüche**

10

15

20

25

- 1. Gasgeneratortreibstoff, umfassend
  - (A) mindestens ein Carbonat, Hydrogencarbonat oder Nitrat von Guanidin, Aminoguanidin, Diaminoguanidin oder Triaminoguanidin,
  - (B) mindestens ein Alkali- oder Erdalkalinitrat oder Ammoniumnitrat als Oxidationsmittel, und
  - (C) mindestens eine Trägersubstanz, ausgewählt aus Siliciumdioxid, Alkali-, Erdalkali- oder Alumosilikaten und/oder mindestens eine sauerstoffliefernde Trägersubstanz, ausgewählt aus Eisen(III)oxid, Kobaltoxiden, Mangandioxid und Kupfer(II)oxid, zur Moderation des Abbrandes und zur Verbesserung der Schlackenbildung.
- 2. Gasgeneratortreibstoff nach Anspruch 1, wobei Komponente (A) in einer Menge von etwa 20 bis 55, vorzugsweise etwa 50 bis 55 Gew.-%, Komponente (B) in einer Menge von etwa 80 bis 45, vorzugsweise etwa 50 bis 45 Gew.-% und Komponente (C) bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) und (B) in einer Menge von etwa 5 bis 45, vorzugsweise etwa 8 bis 20 Gew.-% vorliegt.
- Gasgeneratortreibstoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei Komponente
   (A) Triaminoguanidinnitrat ist.
- Gasgeneratortreibstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Komponente (B) Kaliumnitrat ist.

PCT/DE94/01184

15

20

25

- 5. Gasgeneratortreibstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei Komponente (C) Kieselsäure mit einem pH-Wert von etwa 7 ist.
- 6. Gasgeneratortreibstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei Komponente (A) zu 99 bis 50 Gew.-% aus Triaminoguanidinnitrat und zu 1 bis 50 Gew.-% aus Nitroguanidin besteht, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponente (A).
- 7. Gasgeneratortreibstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei Komponente (C) Eisen(III) oxid ist.
  - 8. Gasgeneratortreibstoff nach Anspruch 7, wobei das Eisen(III)oxid bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) und (B) in einer Menge von etwa 20 bis 40, vorzugsweise etwa 25 bis 35 Gew.-% vorliegt.
  - Gasgeneratortreibstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, zusätzlich umfassend (D) ein in Wasser bei Raumtemperatur lösliches Bindemittel.
    - 10. Gasgeneratortreibstoff nach Anspruch 9, wobei das Bindemittel eine Celluloseverbindung oder ein Polymerisat aus einem oder mehreren polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren ist.
  - 11. Gasgeneratortreibstoff nach Anspruch 9 oder 10, wobei das Bindemittel bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) und (B) in einer Menge von etwa 0,1 bis 5, vorzugsweise etwa 1,5 bis 2,5 Gew.-% vorliegt.
    - 12. Verwendung des Gasgeneratortreibstoffs nach einem der Ansprüche

- 13 -

1 bis 11 als Gaserzeugungsmittel in Airbags, als Löschmittel oder Treibmittel.

Fig. 1 1/2

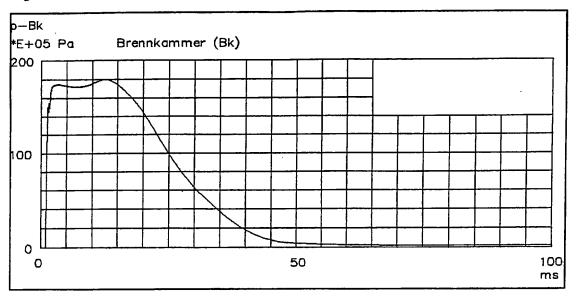
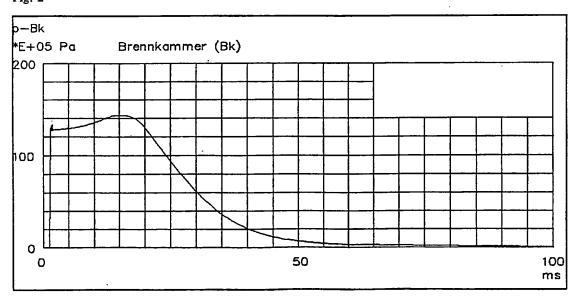
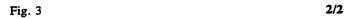
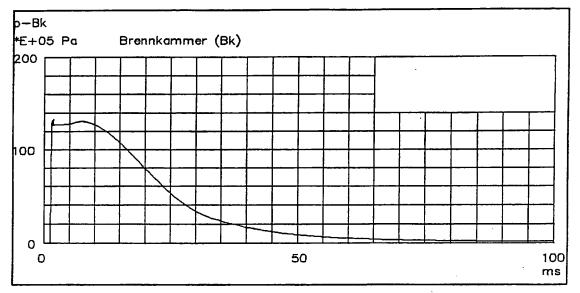


Fig. 2







PCT/DE 94/01184 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C06D5/06 C06B23/04 C06B25/34 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) CO6D CO6B IPC 6 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1,4,12 US,A,2 923 612 (K. HARRISON ET AL.) 2 X February 1960 see example 2 1,4,12 US,A,2 904 420 (KENNETH URMSTON HOLKER) 15 X September 1959 see examples 2,3 1-4,9-12 US,A,5 125 684 (R.V. CARTWRIGHT) 30 June A 1992 see claims DE,C,884 170 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES A LIMITED) 23 July 1953 see page 3, line 73 - line 114 -/--Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. X "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the \* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person shilled in the set. "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Name and mailing address of the ISA

30 January 1995

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016

1

Authorized officer

Schut, R

10.02.95

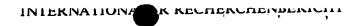
|             |  | PCI/DE 34/01164        |
|-------------|--|------------------------|
| C.(Continua | tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  | Relevant to claim No.  |
| Category *  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim 140. |
| A           | DE,C,904 996 (J. TAYLOR ET AL.) 25 February 1954 see page 1, line 23 - page 2, line 3 see page 2, line 107 - line 117 see page 3, line 77 - line 122 see page 4, line 17 - line 21; claims | 1-12                   |
| A           | US,A,3 074 830 (C.A. RASSIER) 22 January<br>1963<br>see column 1, line 53 - column 2, line 4   | 1,7                    |
| A           | US,A,3 856 933 (E.M. JANKOWIAK ET AL.) 24 December 1974 see claim 1  | 1                      |
|             | US,A,4 111 728 (J. RAMNARACE) 5 September 1978 see column 1, line 29 - line 54 see column 3, line 64 - line 68   | 1                      |
|             |  |                        |
|             | ·  |                        |

# INI NATIONAL BEAUCIT NET ON I

| Inter al | Application No |
|----------|----------------|
| PC1/DE   | 94/01184       |

| Patent document cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) |        | Publication<br>date |
|--|---------------------|----------------------------|--------|---------------------|
| US-A-2923612                           | 02-02-60            | NONE                       |        | ,                   |
| US-A-2904420                           | 15-09-59            | GB-A-                      | 805113 |                     |
| US-A-5125684                           | 30-06-92            | NONE                       |        |                     |
| DE-C-884170                            |                     | NONE                       |        |                     |
| DE-C-904996                            |                     | NONE                       |        |                     |
| US-A-3074830                           | 22-01-63            | NONE                       | ~~~~~  |                     |
| US-A-3856933                           | 24-12-74            | NONE                       |        |                     |
| US-A-4111728                           | 05-09-78            | NONE                       |        |                     |

| A. KLASSI<br>IPK 6  | FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES<br>C06D5/06 C06B23/04 C06B25/34   | 1   |                    |  |  |  |
|---|--|---|--------------------|--|--|--|
|   | ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla  | essifikation und der IPK                    |                    |  |  |  |
|   |  |   |                    |  |  |  |
| B. RECHE  | RCHIERTE GEBIETE ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssymbo  | le)   |                    |  |  |  |
| IPK 6   | COGD COGB  |   |                    |  |  |  |
|   |  |   |                    |  |  |  |
| Recherchier   | te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so  | weit diese unter die recherchierten Gebiete | fallen             |  |  |  |
|   | r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na   | ome der Datenhank und evil. verwendete      | Suchbegriffe)      |  |  |  |
| Während de  | r internationalen Recherche Rollsmutette elektronische Businessa (***  |   |                    |  |  |  |
| C. ALS W  | ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  |   |                    |  |  |  |
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe   | e der in Betracht kommenden Teile           | Betr. Anspruch Nr. |  |  |  |
|   |  |   |                    |  |  |  |
| Х   | US,A,2 923 612 (K. HARRISON ET AL<br>Februar 1960<br>siehe Beispiel 2  | .) 2.                                       | 1,4,12             |  |  |  |
| х   | US,A,2 904 420 (KENNETH URMSTON H<br>15. September 1959<br>siehe Beispiele 2,3   | OLKER)                                      | 1,4,12             |  |  |  |
| A   | US,A,5 125 684 (R.V. CARTWRIGHT)<br>1992<br>siehe Ansprüche  | 1-4,9-12                                    |                    |  |  |  |
| A   | DE,C,884 170 (IMPERIAL CHEMICAL I<br>LIMITED) 23. Juli 1953<br>siehe Seite 3, Zeile 73 - Zeile 1   | 6   |                    |  |  |  |
|   |  | /   |                    |  |  |  |
|   |  | •   |                    |  |  |  |
|   |  |   |                    |  |  |  |
|   |  | <u> </u>                                    |                    |  |  |  |
|   | tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu<br>ehmen  | X Siehe Anhang Patentfamilie                |                    |  |  |  |
| * Besondere  "A" Veröff aber r  "E" älteres Anme  "L" Veröff  | *Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzuschen ist  E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  Anmeldedatum veröffentlichung veröffentlichung veröffentlichung veröffentlichung veröffentlichung die beanspruchte Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist  'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden |   |                    |  |  |  |
| scheinen zu lasten, des und eine manderen Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist  'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist |  |   |                    |  |  |  |
|   | Abschlusses der internationalen Recherche  | Absendedatum des internationalen Re         | cherchenberichts   |  |  |  |
| 3   | 80. Januar 1995  |   | 02. 95             |  |  |  |
| Name und  | Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde   | Bevollmächtigter Bediensteter               | 40 .               |  |  |  |
|   | Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fac (+ 31-70) 340-3016   | Schut, R                                    | John               |  |  |  |



|            | mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Verontendichung, soweit eitstellen unter Angest au im 2000   |                    |
| Ā          | DE,C,904 996 (J. TAYLOR ET AL.) 25. Februar 1954 siehe Seite 1, Zeile 23 - Seite 2, Zeile 3 siehe Seite 2, Zeile 107 - Zeile 117 siehe Seite 3, Zeile 77 - Zeile 122 siehe Seite 4, Zeile 17 - Zeile 21; Ansprüche | 1-12               |
| A          | US,A,3 074 830 (C.A. RASSIER) 22. Januar<br>1963<br>siehe Spalte 1, Zeile 53 - Spalte 2, Zeile<br>4  | 1,7                |
| A          | US,A,3 856 933 (E.M. JANKOWIAK ET AL.) 24. Dezember 1974 siehe Anspruch 1  | 1                  |
| A          | US,A,4 111 728 (J. RAMNARACE) 5. September 1978 siehe Spalte 1, Zeile 29 - Zeile 54 siehe Spalte 3, Zeile 64 - Zeile 68  | 1                  |
|            |  |                    |
|            | ·  |                    |
|            |  |                    |
|            |  |                    |
|            |  |                    |
|            |  |                    |
|            |  |                    |



Intervales Aktenzeichen
PC1/DE 94/01184

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | n Recherchenbericht Datum der Mitglied(er) der<br>Führtes Patentdokument Veröffentlichung Patentfamilie |             | Datum der<br>Veröffentlichung |
|---|---|-------------|-------------------------------|
| US-A-2923612                                    | 02-02-60  | KEINE       |                               |
| US-A-2904420                                    | 15-09-59  | GB-A- 80511 | 3                             |
| US-A-5125684                                    | 30-06-92  | KEINE       |                               |
| DE-C-884170                                     |   | KEINE       |                               |
| DE-C-904996                                     | 1   | KEINE       |                               |
| US-A-3074830                                    | 22-01-63  | KEINE       |                               |
| US-A-3856933                                    | 24-12-74  | KEINE       |                               |
| US-A-4111728                                    | 05-09-78  | KEINE       |                               |